

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-164650

(43)Date of publication of application : 22.12.1980

(51)Int.Cl.

C07C 63/26

C07C 51/42

(21)Application number : 54-072973

(71)Applicant : JGC CORP
ORIENT KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 12.06.1979

(72)Inventor : TSUCHIYA FUJIO
YAMAMOTO KENZO
YAMAGUCHI KATSUMASA
OKANOE AKIO

(54) DRYING OF TEREPHTHALIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the drying step advantageous to the device, operation and energy, by keeping the pressure in a gas-solid separator above normal pressure, and by specifying the temperature of a heating pipe outlet in obtaining powdery terephthalic acid (T) from a slurry containing T with the separator and a heater.

CONSTITUTION: A slurry comprising terephthalic acid (T), acetic acid and water is fed to a heater having heating tubes and changed into a mixture of a solid and a gas, which is released to a gas-solid separator, and separated into the solid and the gas. Acetic acid and water are then removed to give T as dry powder. The separator is kept at normal or higher pressure, e.g. up to 6kg/cm².abs, and the temperature around the heating pipe outlet is maintained at 20° C or more higher than the dew point of the slurry medium under the pressure of the separator. The medium is introduced into the recovery step as a gas, and the vacuum generator can be eliminated or miniaturized to improve the operating efficiency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—164650

⑮ Int. Cl.³
C 07 C 63/26
51/42

識別記号

庁内整理番号
7457—4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)12月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ テレフタル酸の乾燥法

リームハイツ11—308

⑰ 特 願 昭54—72973

⑰ 発 明 者 岡上明雄

⑱ 出 願 昭54(1979)6月12日

横浜市緑区たちばな台2—2—
20C—304

⑲ 発 明 者 土屋富士雄
横浜市戸塚区深谷町1252番地ド
リームハイツ2—105

⑱ 出 願 人 日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

⑲ 発 明 者 山本研三
横浜市緑区つつじが丘35

⑲ 出 願 人 オリエント化学工業株式会社

大阪市旭区新森1丁目7番14号

⑲ 発 明 者 山口克誠
横浜市戸塚区俣野町1403番地ド

⑲ 代 理 人 弁理士 須賀総夫

明 細 書

1. 発明の名称

テレフタル酸の乾燥法

2. 特許請求の範囲

(1) テレフタル酸と酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて乾燥したテレフタル酸の粉末を得る方法であつて、加熱管を有する加熱器に前記スラリーを送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、この混合物を気-固分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および(または)水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、その際、前記の気-固分離槽内の圧力を常圧またはそれ以上とし、かつ加熱管出口付近の温度を気-固分離槽内の圧力の下におけるスラリー媒体の露点よりも20℃以上高く保つて操作することを特徴とするテレフタル酸の乾燥法。

(2) 気-固分離槽内の圧力が常圧ないし6 kg/cm²

abs.の範囲である特許請求の範囲第(1)項のテレフタル酸の乾燥法。

(3) 気-固分離槽で分離された気体成分を酢酸回収塔へ送るかまたは酢酸蒸発器をへて酢酸回収塔に送つてその中の酢酸を回収する工程を包含する特許請求の範囲第(1)項または第(2)項のテレフタル酸の乾燥法。

(4) 加熱管の最高温度を240℃とする特許請求の範囲第(1)項のテレフタル酸の乾燥法。

(5) 気-固分離槽の下にテレフタル酸粉末の受器を設けて粉末を蓄え、これを系外へ取り出す前に受器内を分離槽内より低い圧力の下におき、および(または)その中に不活性ガスを流通させる特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項のいずれかのテレフタル酸の乾燥法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、テレフタル酸と酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて、乾燥したテレフタル酸の粉末を得る方

法に関する。

テレフタル酸の工業的製法としては、パラキシレンを原料とし、コバルトやマンガンのような重金属の塩を触媒として用い、酢酸のような低級脂肪酸を溶媒として液相で分子状酸素により酸化するプロセスが一般的である。

この製法においても、反応条件を異にしたいいくつかのタイプが実施されており、必要に応じて製造工程のあとに精製工程を設け水溶媒中で水素化精製を行なつて所定の純度のテレフタル酸を得る場合もあるし、また、高い純度を要求されなければ精製工程を経ることなく直ちに製品を得ている実施もある。

いずれにせよテレフタル酸の工業的製造においては、テレフタル酸を、溶媒として用いた酢酸および(または)水から分離し、乾燥した粉末状物質としてとり出す工程が不可欠である。

従来、テレフタル酸を乾燥するためには、遠心分離機による脱液後、回転乾燥機内で窒素のような非凝縮性ガスの気流中で、スチームなどで加熱

(3)

ともある。)さらに、回転乾燥機のシールには限界があり、乾燥用ガスの洩れは避けられない。

テレフタル酸の乾燥に関する上述の諸問題を解決した方法として、本発明者らは、加熱管を有する加熱器にスラリーを送給してそこで固体と気体との混合物に変え、この混合物を気-固分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて乾燥した粉末を得る方法をさきに提案した。(特願昭53-68260号)

この方法は、従来の回転乾燥機を使う乾燥法にくらべトラブルが少なく安定した操業状態が維持しやすく、得られるテレフタル酸も良好なものであるが、気-固分離槽を減圧で操作するため、装置および操作の面からは、あまり有利とはいへなかつた。分離槽においてテレフタル酸から気体成分として分離したスラリー媒体は、ある濃度以上に酢酸を含んでいる場合には酢酸を回収してパラキシレンの酸化工程の媒体として使用するのがふつである。それには、この気体状態で分離したスラリー媒体を一旦冷却して凝縮させ液体状態で

(5)

して乾燥する方法がとられて来た。この方法によれば、乾燥後のテレフタル酸中の残液量を0.1重量%程度にすることができる。

ところが、この乾燥法は加熱温度における酢酸や水の蒸気圧を利用するものなので乾燥速度が低く、従つて乾燥機内の滞留時間が長くなり、装置が大型となること、加熱媒体(スチーム)の通る管の壁にテレフタル酸が固着して伝熱効果が減殺されること、そのためメンテナンスが面倒になること、など多くの問題がある。また、乾燥用の窒素などのガスのリサイクルシステムが必要であり、リサイクル用ブローアのほか、同伴するテレフタル酸を回収するためのスクラバーやガス加熱用の熱交換器などの付帯設備を要する。操作上も、回転乾燥機へのスクリーフィーダーによるスラリー供給を円滑にするには遠心分離機による脱液率を一定に保持する必要がある。(残液率変動すると供給されるテレフタル酸がスクリーフィーダー中で固塊状になり、抵抗が増大して移送が不能となり、装置の運転停止を余儀なくされるこ

(4)

酢酸回収塔へ送るか、または酢酸蒸発器をへて酢酸回収塔へ送り、そこで再び蒸発させることとなる。この冷却および再加熱は、エネルギー消費の観点からすれば好ましくない操作であつて、できるならスラリー媒体を気体状態のままこれらの回収手段へ送り込むことが有利である。

このような要請にこたえるため、本発明者らは加熱管を有する加熱器と気-固分離槽との組み合わせを用いる乾燥技術について研究を続けた結果、気-固分離槽を減圧でなく常圧または加圧下に操作することの利益を確認して、本発明に至つた。常圧または加圧下に操作する技術が確立された結果、減圧操作に伴う不利はすべて解消したわけである。

本発明のテレフタル酸の乾燥法は、テレフタル酸と酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて乾燥したテレフタル酸の粉末を得る方法であつて、加熱管を有する加熱器に前記スラリーを送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、

(6)

この混合物を気-固分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および（または）水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、その際、前記の気-固分離槽内の圧力を常圧またはそれ以上とし、かつ加熱管出口付近の温度を気-固分離槽内の圧力の下におけるスラリー媒体の露点より20℃以上高く保つて操作することを特徴とする。

本発明を以下図面を参照して説明する。

第1図は、酢酸回収の工程の一態様を含み、かつ製品テレフタル酸粉末をさらに高度に乾燥するための後処理設備の一例をもそなえた、本発明の乾燥法を実施する装置のフローチャートである。酸化反応工程においてパラキシレンを接触的に酸化することにより得られたテレフタル酸は、結晶化工程においてテレフタル酸の結晶を成長させてから、分離機C_Fにかけて反応母液を除いたのち酢酸および（または）水で洗浄し、得られたテレフタル酸を含むスラリーはスラリートンク1内に入る。スラリートンク1内のスラリーは、スラリ

(7)

ーポンプ2によつて加熱管3内に送り込まれて外側からスチーム5、その他の加熱媒体あるいは電熱といった手段により加熱され、管内を進むにつれ酢酸および（または）水は蒸発して固-気二相から成る激しく流動する混合物となる。加熱管3の出口端6は分離槽7に開口しており、そこから放出された混合物は固体と気体とに分離する。

分離槽で得られた気体が水のある濃度範囲で含んでいる酢酸であつて、これをパラキシレンの酸化反応器に循環させる場合には、酢酸中の水含量を低下させる必要があるので、気体を酢酸回収塔D_Sへ送つてその中の酢酸分を回収することによつてこの目的をはたす。テレフタル酸製造プラントには反応母液から不純物をとり除くために酢酸蒸発器が設けてあるのがふつうであつて、上記の気体はこの蒸発器を経由して酢酸回収塔へ送つてもよい。気体が水を含んだ酢酸であつてもそれを酸化反応器に循環する以外の使用法、たとえば洗浄工程などに回す場合には、冷却により凝縮すればよい。もし得られた気体が高濃度の酢酸である

(8)

場合は、冷却凝縮してそのまま再使用することができる。気体がほとんど水蒸気であるならば、凝縮して水処理工程へ送ることになる。

固相すなわちテレフタル酸は乾燥粉末として分離槽にたまるから、底部のバルブ11を通して連続的または回分的にとり出す。分離槽7は気相がそこで凝縮しないよう、ジヤケット12により保温してある。

本発明を適用できるテレフタル酸と酢酸および（または）水とのスラリーの濃度は、加熱管の温度やスラリー媒体の組成にもよるが、通常は80～90重量%を上限界とする。場合によつては90%をこえる高濃度のものも処理が可能である。

本発明による加熱器と気-固分離槽との組み合わせを用いた乾燥法に供給するスラリー濃度は、その前の工程である分離において洗浄工程の媒体をどの程度分離するかによつて決定され、広い範囲で変更することができる。媒体中の酢酸を回収する場合、そのために必要なエネルギーは、乾燥工程へ供給するスラリー濃度が高くて低くても、

(9)

ほとんど同じである。しかし、乾燥工程で処理するスラリー中の媒体の量が多すぎると気-固分離槽を大きなものとしなければならないので、低濃度のスラリーは不利である。従つて、加熱管への送給に支障なく、かつ加熱管の閉塞を生じるおそれのない限度で、なるべく高濃度のスラリーを処理することが有利である。

加熱器の加熱管は、単管式に限らず多管式に構成してもよいことはもちろんである。

分離槽7内の圧力は、気体成分が液化しない限り、とくに制限はない。しかし、実際上は常圧ないし6 kg/cm² abs. 程度が設備および操業の容易からみて有利であり、過大な圧力は別段の利益がない。気体成分が送り込まれる酢酸回収手段は、通常は常圧で操作される。

加熱管を保持すべき温度は、分離槽内の圧力（加熱管内の出口付近の圧力とほぼ同じ）およびスラリー媒体の系によつて左右される。第2図は、酢酸：水の重量比がそれぞれ、0：100、50：50および90：10の各場合についての気液

(10)

平衡曲線である。各曲線の下方はコンデンス領域であつて、スラリー媒体は液状であるから、いうまでもなくこの曲線より上方の領域の条件を採用しなければならない。完全な分離を得るためには、この平衡温度より20℃またはそれより高い温度が必要である。

しかし一方において、過度に高い加熱温度はしはば製品テレフタル酸の品質を損なうことが経験され、この危険を避けるためには加熱管の最高温度を240℃までとすべきことがわかつた。従つて本発明は、第2図の各曲線の上方20℃以上であつて、上部の直線(240℃)よりは下方の領域の温度-圧力条件で実施することが好ましい。

製品テレフタル酸の残留液を極度に低減したい場合には、分離槽7からの粉末状テレフタル酸を第1図に示すように、バルブ11を通して一旦受器13に受け、分離槽より低い圧力の下におくことや、真空装置V_{ac}に接続して減圧下に保つことが推奨される。この受器には攪拌手段14を設け、(たとえばリボンブレンダーを使用するなどして)

(11)

製のぞき窓を設け、加熱管の開口部からのテレフタル酸粉末の噴出状況を確認できるようにした。

スラリー濃度60重量%で媒体が酢酸90重量%と水10重量%からなるスラリーを、100 kg/hrの割合で加熱管に送給した。加熱管は、そのシェル側にスチームを導入し、130℃に保つた。気-固分離槽の圧力は、1 kg/cm² abs. すなわち常圧とした。

以上の条件で閉塞なく運転を継続できた。10分後に分離槽底部のバルブを閉め、受器に蓄積したテレフタル酸粉末をとり出した。これを電気炉に入れて窒素雰囲気下で130℃に2時間加熱した後、減量を測定することによつて残液量を求めたところ、740 ppmであつた。

実施例2～18および比較例1～6

スラリー媒体組成、スラリー濃度、加熱管温度および気-固分離槽内の圧力を変えて、実施例1と同様に操作した。

以上の実施例1～18の結果を表1に、また比較例1～6の結果を表2に、それぞれまとめて示

(13)

特開55-164650(4)

攪拌すると効果的である。乾燥した不活性ガス、たとえば窒素ガスを好ましくは若干加熱して流通させることもまた効果的といえ、この操作を上記の低圧下での処理と併用することも好ましい。

本発明のテレフタル酸の乾燥法によれば、従来の回転乾燥機の使用に伴う諸問題を回避することができるとともに、加熱管と気-固分離槽との組み合わせを用いる乾燥法のうち気-固分離を減圧下に行なう場合とくらべても、真空発生装置が不要になるか、または小型のもので足り、操作性が向上するので有利に実施できる。さらに分離槽で得た水のある濃度範囲で含む酢酸を酸化工程に循環使用する場合には、分離槽からの酢酸を主成分とする気体をそのままの状態で(つまり一度冷却凝縮させることなく)酢酸回収塔に導いて処理するので、酢酸の回収に要するエネルギーが節約できる。

実施例1

図面に示す構成の装置を用いてテレフタル酸スラリーの乾燥を行なつた。分離槽の上面にガラス

(12)

す。

実施例19

テレフタル酸の受器としてリボンブレンダーを用い、実施例1と同じ条件で気-固分離を行なつた。10分後にバルブ11を閉めて、受器13内の圧力を0.1 kg/cm² abs. に減圧したのち攪拌下に窒素ガスを送入し、受器内の圧力を大気圧にしてからテレフタル酸をとり出した。残留液は350 ppmに減少していた。

実施例20、21

加熱管の温度および気-固分離槽の圧力を変えて、実施例19をくりかえした。

実施例22

実施例1と同じ条件でテレフタル酸を揮発成分から分離し、運転10分後、分離槽下部のバルブを閉めてから、受器内に若干予熱した窒素ガスを100 L/hrの割合で5分間流通させた。

実施例23

実施例20において、リボンブレンダー内の圧力を1.5 kg/cm² abs. とした。これは実施例4に、

(14)

減圧下にはないが分離槽よりは低圧に保たれている受器を付加使用した場合に相当する。

上記の実施例19～23の結果を表3にまとめて示す。

また、各実施例および比較例の温度-圧力条件を第2図の上にプロットし、番号を添えて示す。

(15)

表 1

		スラリー媒体組成 (重量%)	スラリー濃度 (%)	加熱管温度 (℃)	分離槽内圧力 (Kg/cm ² -abs)	運転継続	製品テレフタル酸	
							残液率 (ppm)	外 観
実 施 例	1	酢酸 9.0 水 1.0	6.0	13.0	1	可	740	良 好
	2			24.0	1	"	510	"
	3			24.5	1	"	510	一部黄変
	4			18.5	5	"	930	良 好
	5			20.5	7.5	"	960	"
	6			21.5	10	"	1230	"
	7			24.5	12	"	1250	一部黄変
	8		9.0	15.0	1	"	710	良 好
	9	酢酸 5.0 水 5.0	6.0	12.2	1.5	"	710	"
	10			24.5	1.5	"	480	一部黄変
	11			17.5	7	"	860	良 好
	12			19.0	10.5	"	1100	"
	13		8.5	13.0	1	"	770	"
	14	水 10.0	6.0	13.0	1.5	"	620	"
	15			24.5	1.5	"	450	一部黄変
	16			18.5	7	"	810	良 好
	17			20.0	10	"	780	"
	18				8.5	17.0	2	"

(16)

表 2

		スラリー媒体組成 (重量%)	スラリー濃度 (重量%)	加熱管温度 (℃)	分離槽内圧力 (Kg/cm ² ・abs)	運転継続	製品テレフタル酸	
							残存率 (ppm)	外 観
比 較 例	1	酢酸 90	60	120	1	可	測定せず (極めて多量)	濡れた塊 を含む
	2	水 10		195	7.5	・		
	3	酢酸 50		115	1.5	・		
	4	水 50		185	10.5	・		
	5	水 100		125	1.5	・		
	6			195	10	・		

表 3

		スラリー媒体組成 (重量%)	スラリー濃度 (重量%)	加熱管温度 (℃)	分離槽内圧力 (Kg/cm ² ・abs)	受器内圧力 (Kg/cm ² ・abs)	運転継続	製品テレフタル酸	
								残存率(ppm)	外 観
実施例	19	酢酸 90 水 10	60	130	1	0.1	可	350	良好
	20			185	5		・	320	・
	21			215	10		・	370	・
	22			130	1		・	380	・
	23			185	5		・	780	・
						1.5	・		

(17)

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のテレフタル酸の乾燥法の実施に用いる装置を、パラキシレンの酸化工程および媒体である酢酸の回収工程を含めて示すフローチャートである。

- 1…スラリートンク
3…加熱管
7…固-気分離槽
13…テレフタル酸受器

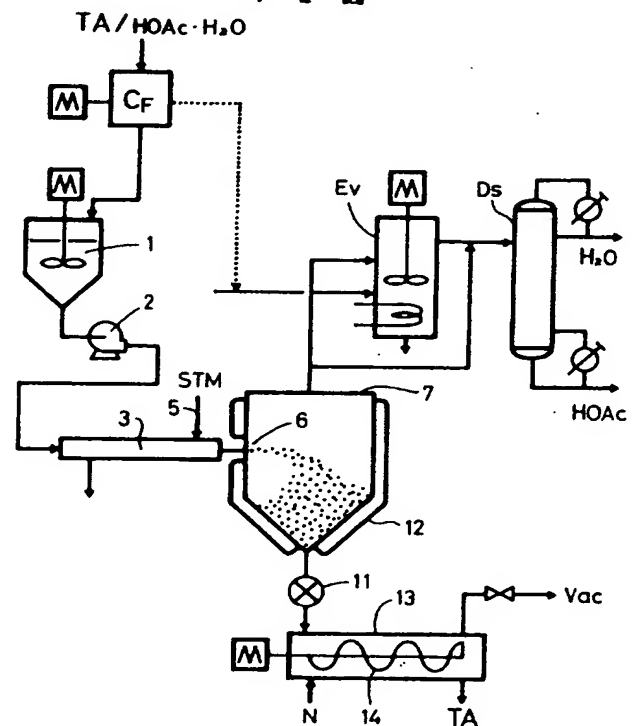
第2図は、水-酢酸系の気液平衡曲線および本発明の実施例、比較例の温度-圧力条件を示すグラフである。

特許出願人 日 揮 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 須 賀 総 夫

ほか1名

* 1 図



(18)

図 2

